

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000206843
PUBLICATION DATE : 28-07-00

APPLICATION DATE : 14-01-99
APPLICATION NUMBER : 11007454

APPLICANT : MINOLTA CO LTD;

INVENTOR : FUJIWARA TOSHIMITSU;

INT.CL. : G03G 21/00 B41J 29/00 G03G 7/00

TITLE : REUSABLE RECORDED MATERIAL AND METHOD AND SYSTEM FOR RECYCLING
THE SAME.

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a recorded material hardly causing a deterioration in paper passing performance in recycling, whose surface is made uniform and free from the occurrence of an uneven transfer, and to realize its recycling method.

SOLUTION: As for the recorded material recycling method, at the recycling process for recorded material which is constituted of at least a base material layer and a surface layer made of water-swelling resin, and which is reusable by swelling the surface layer by water-based solvent, applying a dynamic stress and removing printing material, dry fine particles are uniformly applied on the surface of the recorded material. Such recyclable recorded material that is constituted of at least the base material layer and the surface layer made of water swelling resin and that can be recycled by swelling the surface layer by the water-based solvent after uniformly applying the dry fine particles onto the surface of the material, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-206843

(P2000-206843A)

(43) 公開日 平成12年7月28日 (2000. 7. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 G 21/00	5 7 8	G 0 3 G 21/00	5 7 8 2 C 0 6 1
B 4 1 J 29/00		7/00	B 2 H 0 3 4
G 0 3 G 7/00		B 4 1 J 29/00	H

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-7454

(22) 出願日 平成11年1月14日 (1999. 1. 14)

(71) 出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72) 発明者 吉江 直樹

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(72) 発明者 山岡 千晶

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再利用可能な被記録材ならびにそのリサイクル方法およびシステム

(57) 【要約】

【課題】 リサイクルによる通紙性の劣化が起これにくく、表面性が均一で転写ムラの生じない被記録材およびそのリサイクル方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、水性溶媒により表層を膨潤させ力学的ストレスを印加して印字材料を除去することにより再利用が可能な被記録材のリサイクル工程において、該被記録材の表面に乾燥微粒子を均一に付与することを特徴とする該被記録材のリサイクル方法。少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、リサイクル工程において上記方法によりその表面に乾燥微粒子が均一に付与された、水性溶媒により表層を膨潤させることにより再利用可能な被記録材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、水性溶媒により表層を膨潤させ力学的ストレスを印加して印字材料を除去することにより再利用可能な被記録材のリサイクル工程において、該被記録材の表面に乾燥微粒子を均一に付与することとを特徴とする該被記録材のリサイクル方法。

【請求項2】 水性溶媒が水またはこれに少量の添加剤を添加したものである請求項1に記載のリサイクル方法。

【請求項3】 水性溶媒中に含まれる添加剤が界面活性剤である請求項2に記載のリサイクル方法。

【請求項4】 被記録材表面への乾燥微粒子の均一付与量が $0.005 \sim 1 \text{ g/m}^2$ である請求項1に記載のリサイクル方法。

【請求項5】 乾燥微粒子の平均粒径が2次粒子径として $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である請求項4に記載のリサイクル方法。

【請求項6】 乾燥微粒子がシリカである請求項5に記載のリサイクル方法。

【請求項7】 少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、リサイクル工程において請求項1～6のいずれかに記載の方法によりその表面に乾燥微粒子が均一に付与された、水性溶媒により表層を膨潤させることにより再利用可能な被記録材。

【請求項8】 基材層と表層との間に中間層が設けられている請求項7に記載の被記録材。

【請求項9】 請求項7または8に記載の被記録材を水性溶媒により膨潤した状態でその表面に物理的摺擦力を加えて印字材料を除去する被記録材のリサイクル処理工程において、乾燥状態の微粒子を該被記録材の表面に付与する工程を加えたことを特徴とする被記録材のリサイクルシステム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術の分野】本発明は複写機やプリンタ等で画像形成することにより、被記録材へ付着した印字材料を被記録材から除去することにより再利用可能な被記録材のリサイクル方法、リサイクルシステムおよびリサイクルにより再生された再使用可能な被記録材に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、トナーを用いる電子写真複写（いわゆるコピー）技術が普及し、紙やOHPシート等の被記録材が多量に用いられている。

【0003】そのような被記録材上に印字あるいはコピーされた印字材料は容易に除去できるものではなく、またそのような技術も実用化されていないのでオフィスで多量に発生した印字物は不要になるとそのまま破棄されているのが実状である。

【0004】これでは環境保全、資源保護に好ましくないことは明らかである。そのため破棄対象の被記録材を再生あるいはリサイクルする技術が盛んに研究されている。例えば特開平6-222604号公報あるいは特開平7-311523号公報等においては、被記録材の表面に水により膨潤する膨潤層を形成しておき、この膨潤層を水で濡らして膨潤させることにより、被記録材に記録された画像を除去する方法が開示されている。

【0005】これらの被記録材は水等の脱墨処理液に浸漬等することにより膨潤し体積変化が起こる。一方、この被記録材上に印字されている、例えばトナー等の印字材料は、一般的に上記脱墨処理液に対して膨潤を起さないために、被記録材と印字材料との界面において、体積変化に伴うせん断応力が発生する。このため印字材料が被記録材から剥離されやすくなり、これにブラッシングなどの物理的摺擦力を加えることで、完全に印字材料を除去することが可能となるとしている。

【0006】このようなリサイクル可能な被記録材において、その表面特性や耐久性、筆記性、複写機等の印字装置での通紙性を改良する目的で、被記録材の表層（膨潤層）を構成する水膨潤性樹脂中に微粒子を含有させる手法が、前記特開平6-222604号公報あるいは特開平7-311523号公報等に記載されている。

【0007】確かにこのような手法により、様々な特性が改善され、印字装置で使用する際に良好なハンドリング性が得られる。特に印字装置における通紙性といった観点では如実な効果を示し、被記録材の表面粗さや表面摩擦係数を任意に所望の値へと変更できるため、ミスフィードや重送といった通紙不良のない被記録材が得られる。

【0008】しかしながら、このような構成をとった被記録材、特にリサイクルを目的とした被記録材では、繰り返し使用時の耐久性に問題が生じることが分かっていた。

【0009】先述したように、このような被記録材は、印字された画像を除去するために、水等の水性溶剤に浸漬または暴露され、表層すなわち膨潤層が膨潤した状態で、ブラシによる摺擦等力学的ストレスが印加される。またリサイクルが目的で使用されるわけであるから、これらの被記録材は上記の工程を多数回経ることになる。

【0010】膨潤した状態での表層は力学的には強度は強いものではなく、極めて強い摺擦や引っ掻き等を行なうと、膜（表層）自身が破損してしまう恐れがある。このような例は極端ではあるが、特に微粒子等の添加物を分散つまり内添させた場合、微粒子と水膨潤性樹脂との界面には応力が集中しやすくなり、リサイクル工程で必要十分な力学的ストレス（あるいは吸水するという工程）だけであっても、両者間の界面での劣化が進行し、微粒子が表層から徐々に離脱していつてしまうことが多かった。このような現象が生じると、初期には問題無い

が、複数回再利用した被記録材では、印字装置で通紙不良を頻発して使用ができないということになってしまう恐れがある。

【0011】このような劣化を回避する方法としては、微粒子を表層に内添せず、リサイクル一回毎に塗布あるいは撒布等の手法で表面に添加する、所謂外添による手法が考えられる。例えば本発明者らによる特願平10-345386号にはリサイクルを施す装置内の被記録材水洗用リンス液中にシリカを添加することにより、リサイクル工程中で被記録材表面に微粒子を外添する方法が

開示されている。

【0012】詳細な説明は後述するが、画像除去工程中使用する、被記録材を浸漬させる水性溶剤（すなわち脱墨液）中あるいは被記録材を水洗するためのリンス液にシリカ等の微粒子を添加しておき、被記録材をこれに接触させることにより、次に使用する時も常に被記録材の表面は微粒子が存在することになり、毎使用ごとに良好な通紙性の被記録材が得られることになる。

【0013】しかし、このような方法をとっても、通紙性は改善されるが、被記録材の表面の均一性という点では問題が生じる。一般的にシリカ等の微粒子は、水中あるいは水性溶剤中での分散性が悪く、これらに添加した場合、たとえ微粒子そのものの粒径（一次粒径）が小さくとも、微粒子同士が会合して凝集してしまい、水中あるいは水性溶剤中での実質の粒径（二次粒径）はかなり大きな値となってしまう。このような大粒径の粒子を被記録材に塗布すれば、部分的に微粒子が固まって存在したり全く存在しなかったりするという偏在が生じ、印字装置による印字特性が一枚の被記録材上で部分的に不均一となる。具体的には印字装置における現像・転写の工程でその効率が不均一となり、得られる画像の濃度ムラ、画像の流れ、解像度の低下等の弊害が生じる。また著しい場合には凝集した微粒子がリサイクルを施す装置内で固まってしまい、ポンプの詰まりやギア等のトルクの増大など、装置自身を壊してしまう恐れもある。

【0014】微粒子の分散性を向上させる目的で、水性溶剤中に各種分散剤、界面活性剤を添加する改善法も考えられるが、このような添加剤を多量に添加すれば、これらも被記録材の表面に付与されることになり、基本的な機能であるところの画像除去性能（脱墨性）や印字装置における転写性等に悪影響を及ぼす恐れがある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、繰り返し使用しても通紙性が劣化せず、かつ表面の均一性の高い被記録材を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、水性溶媒により表層を膨潤させ力学的ストレスを印加して印字材

料を除去することにより再利用が可能な被記録材のリサイクル工程において、該被記録材の表面に乾燥微粒子を均一に付与することを特徴とする該被記録材のリサイクル方法に関する。また、本発明は、少なくとも基材層、水膨潤性樹脂からなる表層で構成され、リサイクル工程において上記方法によりその表面に乾燥微粒子が均一に付与された、水性溶媒により表層を膨潤させることにより再利用可能な被記録材に関する。更に、本発明は、基材層と表層との間に中間層が設けられている上記被記録材に関する。更にまた、本発明は、上記の被記録材を水性溶媒により膨潤した状態でその表面に物理的摺擦力を加えて印字材料を除去する被記録材のリサイクル処理工程において、乾燥状態の微粒子を該被記録材の表面に付与する工程を加えたことを特徴とする被記録材のリサイクルシステムに関する。上記のように、工程中に毎度乾燥状態の微粒子を付与することで、繰り返し使用しても通紙性が劣化せず、かつ表面均一性の良好な被記録材を得ることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】図1に本発明の一実施形態である被記録材の模式的断面図を示す。1は基材層、2は基材層と表層を介して両者の強固な接着を得るために任意成分として使用される中間層、3は表層である。なお、図1においては表層3の表面に印字材料4が印字されている構成を示してある。なお、図1には基材層1の片面に中間層2および表層3が形成された構成を示しているが、両面に中間層2および表層3が形成された構成でもよい。また、基材層1と表層3との接着性が充分である場合には、中間層2を設けない構成をとってもよい。

【0018】基材層1は耐水性と適度な機械的強度および可撓性を備えたものであればよく、典型的には透明なプラスチックフィルムまたは無機微粒子が添加されて不透明化したプラスチックフィルムが好適に使用される。プラスチックフィルムの材質は特に限定されないが、耐熱性を考慮すると、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート等が好ましい。更に汎用性、価格、耐熱性、耐久性等を考慮に入れると、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等が望ましい。またPET繊維等のプラスチック繊維を抄紙したものや、プラスチックをベースとする紙などの、いわゆる合成紙も基材層として有用である。これ以外にも、金属箔、耐水性の改良された紙、更に樹脂・紙・金属などの複合材料も用いることができる。要は、印字材料の印字および除去を通して平面性を保持でき、且つ耐水性と適度な機械的強度および可撓性を備えたものであれば使用することができる。

【0019】基材層には必要に応じて、本来の必要特性を損なわない範囲で帯電防止剤、着色剤、生物分解性促進添加剤等の添加剤を配合することができる。また基材

層は、その上への表層または必要であれば後述する中間層の積層接着性を向上させるために、その表面を放電処理その他の常套的手段により活性化することができる。基材層の厚さは、30～200 μm 、好ましくは50～150 μm のものが適している。

【0020】表層3は水膨潤性の樹脂を主成分としてなる。ここで水膨潤性とは水や水性の溶媒に膨潤するが溶解しないことを言う。これは、水溶性樹脂をベース樹脂とし、これを架橋することによって作製することができる。本発明の表層を構成する主成分である水膨潤性樹脂のベース樹脂である水溶性樹脂としては、分子中に水酸基、アミノ基、アミド基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基等の活性水素を有する官能基を持つ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等が使用できる。またこれらの樹脂中にカチオン性基を有する成分を含む共重成分も使用できる。好ましくはポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリル酸を20

使用し、中でも水酸基を多く持つポリビニルアルコールが好ましく、重合度が300～3000、好ましくは500～2000、より好ましくは500～1700であるものがよい。このような水溶性樹脂は、表層として基材等に塗布するに当たり、その塗布液中に水性媒体100重量部に対して2～30重量部、好ましくは5～10重量部溶解させて用いるのが適当である。また、水溶性樹脂に非水溶性の成分を添加することにより水等の溶媒を吸収し膨潤するが該溶媒に溶解しない特性を付与するようにしてもよい。

【0021】また、該水溶性樹脂の親水性、吸水性を変化させる目的で、イオン変成してもよい。イオン変成とはこれに限らないが、上記官能基の活性水素を、例えば末端に四級アミン塩を有する官能基、末端にアクリル酸塩を有する官能基等で一部置換したものをいう。

【0022】水溶性樹脂を架橋させるには、該樹脂の水溶液に架橋剤や必要に応じて開始剤を添加すればよい。架橋剤としては、上記水溶性樹脂分子中に存在する水酸基やアミド基やカルボキシル基と反応性を有し該水溶性の樹脂を架橋できるものであればよい。例えば、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、メチロール化合物、アルデヒド化合物、アジリジン化合物等が挙げられる。

【0023】例えばエポキシ化合物として、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これら以外にも種々のエポキシ化合物が使用可能である。

【0024】イソシアネート化合物としては、一つの分

子中に2つ以上のイソシアネート基を有するものを使用することができる。イソシアネート基を複数有する化合物を使用することにより、基材層と表層とをより強固に接着することができる。

【0025】かかるイソシアネートとしては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-メレンビスシクロヘキシルイソシアネート、トリス(p-イソシアネートフェニル)チオフォスフェイト、トリス(p-イソシアネートフェニル)メタン、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート3付加物、分子内に親水性基を有する脂肪族ポリイソシアネート等が使用できる。

【0026】またこれらの化合物を含め、本実施形態で使用されるイソシアネートはフェノール、亜硫酸等で保護されていてもよい。

【0027】メチロール化合物としては、ジメチロールメラミン、トリメチロールメラミン等のメチロール化メラミン、ジメチロール化尿素、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。これら以外にも種々のメチロール化合物が使用可能であり、適度に高分子量体のもの、さらに分子鎖が適度の長さを有するものが好ましく、かかる観点からは、上記例示のメチロール化合物の中ではメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が好ましい。

【0028】アルデヒド化合物としては、グリオキサール、グルタルアルデヒド等が挙げられる。これら以外にも種々のアルデヒド化合物が使用可能である。

【0029】アジリジン化合物としては、例えば、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチル尿素、2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロパノール-トリス-[3-(1-アジリジニル)プロピネート]を使用することができ

る。また、オキサゾリン基含有ポリマーも使用することができる。

【0030】これら架橋剤は、樹脂、架橋剤の種類、分子量、反応条件等により異なるために一概には言えないが、上記水溶性樹脂100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部添加すればよい。添加量が少なすぎると膨潤時の膜強度が不足し、あるいは膜が溶解してしまう恐れがある。逆に多すぎると樹脂分子鎖同士の拘束が多くなり、十分な膨潤性が得られなくなるため、十分な画像除去の特性が得られなくなる。

【0031】表層には筆記特性を向上するために微粒子を配合してもよい。このような目的で添加される微粒子は2次粒子の平均粒径(2次粒径)が5～30 μm 、好ましくは10～20 μm である。2次粒径が5 μm より小さいと筆記性効果が出にくく、30 μm を超えると画質等に問題が生じる恐れがある。なお、2次粒径とは、個々の粒子が凝集してなる凝集体をひとつの粒子とみなした場合の粒径をいう。2次粒径は顕微鏡等により測定することができる。微粒子の添加量は水溶性樹脂および架橋剤の合計、即ち水膨潤性樹脂100重量部に対して

0.1~50重量部である。添加することのできる好ましい微粒子としては、例えばシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の無機微粒子やアクリル、スチレン等の樹脂微粒子が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また表層には通紙性を向上するために必要に応じて帯電防止処理を施してもよい。帯電防止剤は表層を形成する材料中に添加してもよいし、あるいは表層を形成した後、その上に適当な溶媒に溶解または分散した帯電防止剤を塗布してもよい。この目的で使用できる帯電防止剤としては例えば第4級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

【0033】また、表層を構成する樹脂溶液の塗布性能を上げるために界面活性剤を添加してもよい。この目的で用いる界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性等特に制約はない。添加量は樹脂溶液に対して好ましくは0.1%以上20%以下、より好ましくは0.5%以上10%以下が適当である。

【0034】表層の形成方法としては、表層成分を溶解または分散した塗液を基材に塗布する塗布方法が使用できる。表層成分は、上記の水溶性樹脂と架橋剤を必須成分とし、必要に応じて上記開始剤、界面活性剤、更にはモノマー、オリゴマー、その他の添加剤からなり、これを水、水/有機溶剤混合液、有機溶媒等の溶媒に溶解または分散して塗液とすることができる。表層成分の塗装を基材上に塗布した後、これを50~180℃、好ましくは80~150℃に加熱することにより表層を形成することができる。得られる表層の乾燥後の膜厚は、0.5~30μm、好ましくは5~20μmとする。表層の厚みが0.5μmより薄くなると、十分な膨潤量が得られず、印字材料の除去が不十分となり、また30μmより厚くなると膜の強度が弱くなるために、表層の剥離や傷といった耐久上の問題が生じる。

【0035】また表層には通紙性を上げるために必要に応じてカチオン性界面活性剤等の帯電防止処理を施してもよい。帯電防止剤は表層を形成する材料に添加してもよいし、表層を形成した後、適当な溶媒に溶解・分散させたものを塗布するようにしてもよい。

【0036】本発明の特徴は、水膨潤性樹脂を表層に有するリサイクル可能な被記録材のリサイクル工程中に微粒子を乾燥状態で付与（乾式外添）することにある。本発明で使用する被記録材は未使用未再生のいわゆるバージンの状態でもその表面に微粒子を付与されているものであってもよく、その方が通紙性はもちろん筆記性、触感といった点からも好ましい。本発明での、リサイクル工程中での被記録材表面へ乾燥微粒子を付与するには種々の方法が可能である。微粒子の付与方法としては、例えばローラー、スポンジ、ブラシ、回転ブラシ等に微粒子を含ませ、または付着させたものを転写する方法、被記録材の上方から被接触的に散布する方法、静電気

より供給する方法等が例示できるが、これらに限定されるものではない。要は被記録材上に斑なく、均一に付与できる方法であればよい。

【0037】ここでいう微粒子とは通紙性を改善する目的を達成できるものであれば何でもよく、特に限定されないが、シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、炭酸カルシウム等の無機微粒子、ポリメタクリル酸、ポリエステル、ポリウレタン等の樹脂微粒子、顔料等の有機微粒子等が挙げられる。この中でも耐熱性や色彩、触感等を考慮すれば、無機微粒子を使用することが特に好ましい。微粒子の粒径は2次粒子の平均粒径（2次粒径）として5~30μmであることが好ましい。5μm未満であると筆記性に対する効果が出にくく、30μmを越えると画質等に問題が生じる恐れがある。

【0038】乾式外添する付与量は十分な通紙性が得られ、かつ大気中に飛散しない程度であれば、特に限定されない。微粒子の種類や粒径、色彩等により好ましい範囲が変わるため一概には言えないが、例えばシリカの場合0.005~1g/m²、好ましくは0.1~1g/m²程度付与することが好ましい。リサイクル工程中での微粒子の付与は、表層の膨潤および印字材料の除去に続く被記録材の洗浄の後であれば、被記録材の乾燥前または乾燥後のいずれでもよいが、好ましくは乾燥後に付与するのがより好ましい。微粒子の付与までを一連のリサイクル工程として組み込んでもよいし、被記録材の乾燥までをリサイクル工程とし、その後に微粒子の付与を別工程として設けてもよい。

【0039】また離脱することを考慮して、上記微粒子を表層中に少量添加すなわち内添しても良い。リサイクル工程中で離脱してもそれを補う（外添する）機構が設けられていれば、繰り返し使用しても通紙性の変わらない被記録材となる。このように微粒子を内添する場合、同様な理由で一概には言えないが、表層の水溶性樹脂100重量部に対して0.5~100重量部、好ましくは3~30重量部添加することが好ましい。

【0040】中間層2は基材層と接着性の高い樹脂から構成されており、該中間層には所望により表層構成樹脂と化学結合可能な官能基を有する化合物（反応性化合物）を含有することができる。

【0041】基材層と接着性の高い樹脂としては、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられ、好ましくは、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。

【0042】所望により中間層に含まれる反応性化合物としては、表層を構成する樹脂と化学結合可能な官能基を有するものであれば特に限定されないが、例えばイソシアネート化合物、メチロール化合物、アルデヒド化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物などが使用可能

である。表層を構成する樹脂がポリビニルアルコールやメチルセルロースなどの水酸基を有する樹脂の場合、イソシアネート化合物、メチロール化合物、アルデヒド化合物、エポキシ化合物が好適である。また、表層を構成する樹脂がポリアクリル酸等のカルボキシル基を有する樹脂である場合、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アジリジン化合物が好適である。なお、これらの化合物は、表層を構成する水溶性樹脂の架橋剤として同様に使用できる。

【0043】中間層2を基材層1にコートするには、樹脂および所望により上記反応性化合物を適当な溶媒、例えばテトラヒドロフラン（THF）、ジオキサン、アセトン、酢酸エチル、メチルエチルケトン（MEK）等に溶解させた溶液を塗布乾燥する溶剤塗布法や溶融塗布法等で行うことができる。水溶性または親水性のポリウレタンやポリエステルなどの樹脂を水に溶解または分散したものも使用することができる。このような樹脂溶液や樹脂エマルジョンは市販されており、これらを用いると、有機溶剤、特に非水系有機溶剤を使用することなく塗膜を形成できるという利点がある。このため、製造時の安全性を向上することができる。また、複写機への通紙などによって被記録材が加熱されることにより内部から残留溶媒のガス発生が生じるなどの問題が抑制できる。水性溶媒を使用する場合、界面活性剤を添加しておくことと中間層を塗布するのが容易になる。中間層および表層ともに水性溶媒を使用して形成すると、非水系有機溶剤を使用することなく被記録材を製造することが可能となり、安全性や被記録材中への非水系有機溶剤の残留の問題を防止することができる。上記溶剤塗布法や溶融塗布法により、膜厚が0.5μmから20μm程度、好ましくは0.5μm～10μm程度、より好ましくは0.5μm～6μm程度になるように中間層を形成する。厚さが0.5μm未満では塗布ムラが生じ易く、未コート部分ができやすくなる。20μmを超えると、被記録材の強度、耐熱性等に問題が生じる恐れがある。

【0044】反応性化合物は高分子量体でそれ自体成膜性が有り、基材層との接着性に優れているものであれば、それ自体を溶媒等に溶解させて塗布乾燥して形成することも可能である。樹脂溶液に添加して塗布する場合、反応性化合物の添加量は中間層構成樹脂100重量部に対して、例えば5～50重量部とすることができる。

【0045】基材として紙や繊維質を用いる場合は、中間層を形成する塗布溶液に基材を浸漬し、基材中に塗布溶液を含浸させ、基材を構成する繊維間に中間層材料を満たすようにしてもよい。

【0046】中間層2においても基材層1と同様に、一般的には水性溶媒に対して膨潤性はなく、仮にいくらかの吸水をしたとしても、ほとんど寸法変化は生じない。

【0047】中間層の塗布後、中間接着層を少なくとも

50～180℃、好ましくは80～150℃に加熱する。なお、基材上に形成された中間層の表面には表層との接着性向上のためにコロナ放電処理を施してもよい。

【0048】以上のようにして得られた被記録材は、耐久性にすぐれ、表層の膨潤→ブラッシング等による物理的擦過→乾燥過程を経る記録材料の除去方法に好適に使用できリサイクル可能となる。

【0049】以下に表面にトナー等の印字材料が印字された被記録材から、印字材料を除去する方法ならびに微粒子を乾式付与する方法について記載する。該方法は、表層を膨潤させることのできる溶媒に印字材料の印字された被記録材を供給し、膨潤した被記録材表面から物理的な力で該記録材料を掻き取り乾燥させるまでの工程と乾燥後微粒子を乾式付与する工程とからなる。以下、さらに詳しく図を用いて説明する。

【0050】図2は印字材料の除去方法の一例を説明するための工程系統図である。図2においては被記録材100はその両面に中間層および表層が形成されており、中間層および表層をまとめて12として示している。該被記録材の表面にはトナー等の印字材料4が印字されている。印字材料としては電子写真に使用されるトナーが好適に使用されるが、これら以外にもホットメルトインクを用いるインクジェット法、熱転写法、および印刷法などに用いられる記録材料や、その他の油性ペイント剤などの被記録材の表面に付着して皮膜状の像となるタイプのものが使用できる。被記録材は図中右側から左方に搬送される。

【0051】印字材料4が印字されている被記録材はまず、溶媒供給装置11から表層に表層膨潤溶媒が供給される。表層を膨潤させることのできる溶媒としては水性溶媒、すなわち水、水と水溶性との有機溶媒の混合溶媒、あるいは水性有機溶媒等種々用いることができる。また、脱墨性等の機能を阻害しない範囲で、界面活性剤等の所望の添加剤が添加されていてもよい。このように本実施形態においては水を用いて印字材料を除去できる点に大きな利点がある。以下の説明においては水を使用する場合を説明する。

【0052】水の供給は図2に示したようにシャワー装置11より、水のシャワーを表層に降りかけてもよいし、また図示していないが水に浸漬させてもよい。被記録材表層に水が浸透するために約15秒から150秒程度水に接触させることが好ましい。接触時間が長いほど十分に水を浸透させられるが、その分処理に時間がかかる。被記録材表層に水が浸透すると、表層は膨潤し（膨潤した表層が13として示されている）、印字材料4と表層の間の接着力が減少する。このとき、水温は15℃～45℃くらいが適当である。温度が高すぎると水の蒸発が多くなり温度が低すぎると十分なクリーニング効果が得られない恐れがある。

【0053】水が十分被記録材の表層に浸透した後被記

10

20

30

40

50

【0064】次にこれらの工程を組み合わせることで適用可能なクリーニング装置の一実施形態を図4に示す。図4の装置は、ケーシング23内に被記録材を膨張させるための液体30を貯溜するクリーニング槽22を備えている。このクリーニング槽22には、槽内の液中の印字材料を除去するためのフィルタを備えたポンプ20が接続され、さらにこのポンプ20に管31を介して膨張用シャワー11およびリンス用シャワー15が接続されている。

る。

【0065】クリーニング槽22内の液体はポンプ20内のフィルタによって浄化された後、管31を通してシャワー11、15に送られ、シャワー11においては被記録材の膨潤用液体として、そしてシャワー15においてはリンス用液体として使用される。

【0066】被記録材は給紙ローラ21により装置内に導入され、シャワー11により膨潤用液体を吹きかけられた後、ガイド26および搬送ローラ24を通過してクリーニング槽22内の液体30に浸漬される。そして、所定時間静止した後、搬送ローラ24およびガイド28によってブラシ14の対向部に送られ、印字材料を除去される。

【0067】この後、被記録材は、ガイド29、搬送ローラ25、およびガイド27を通過し、シャワー15によりリンス液を吹きかけられ、乾燥ローラ17によって乾燥されたのちに、図3で示した乾燥微粒子塗布装置40が格納された塗布ボックス50に搬送される。

【0068】塗布ボックス50で所定量の微粒子を塗布された被記録材は、装置外へと排出され、再使用可能な状態（印字可能）となる。

【0069】

【実施例】本発明の構成ならびに効果について実施例を挙げて以下に説明する。

〔リサイクル可能な被記録材の作製〕

作製例 1

基材層として厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレート（PET）シートを使用した。水分散性ウレタン樹脂溶液（「HUX-232」；旭電化社製）100gにメラミンホルムアルデヒド樹脂（「スミレーズ613」；住友化学社製）5gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.1gとを添加し、混合液を5分間攪拌し中間層樹脂溶液とした。これをバーコータで上記基材層に塗布し、120℃、5分間乾燥し、さらにコロナ放電処理を行って、厚さ5 μ mの中間層を形成した。次に、水溶性樹脂アニオン変成ポリビニルアルコール（「KL-318」；クラレ社製）16gを水184gに溶解し樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液に、エポキシ系架橋剤（「デナコールEX-313」；長瀬化成社製）3.2gとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.4g、シリカ微粒子（「サイリシア450」；平均粒径10 μ m；富士シリシア社製）2gを添加して15分間攪拌して、表層用組成物を得た。得られた液をバーコータで中間層の上に塗布し、120℃、2時間加熱し、厚さ9 μ mの表層を得た。このようにして得られたシートをシート1とした。

【0070】作製例 2

表層のシリカ微粒子を添加しない以外は、作製例1と全く同様の組成・製法でシートを作製した。この表面に図3に示す乾燥微粒子塗布装置を用いて、付与量0.5g

/m²となるようにシリカ微粒子「サイリシア450」を乾式塗布し、これをシート2とした。

【0071】作製例 3

表層のシリカ微粒子を添加しない以外は、作製例1と全く同様の組成・製法でシートを作製し、これをシート3とした。

【0072】実施例 1

シート1を用い、市販のレーザービームプリンタ（「LP-1700」；エプソン社製）を用いて画像形成した。この画像形成したシート1を、図4のクリーニング装置を用いて脱墨→洗浄→乾燥→微粒子付与のリサイクル工程とその上への画像形成までの工程を1サイクルとし、20サイクルの工程を経た劣化シート1を得た。なお微粒子はシリカ微粒子「サイリシア450」を用い、乾燥後の表面に付与量0.5g/m²となるように設定した。

【0073】実施例 2

シート1の代わりにシート2を使用する以外は全く同様にして、劣化シート2を得た。

【0074】実施例 3

乾燥後の表面に付与するシリカ微粒子の量を0.5g/m²から1g/m²に変えた以外は実施例1と全く同様にして、劣化シート3を得た。

【0075】比較例 1

実施例1において図4のクリーニング装置から、シリカ微粒子「サイリシア450」を乾式塗布する塗布ボックス50のみを取り除き、脱墨→洗浄→乾燥のリサイクル工程とその上への画像形成までの工程を1サイクルとし、20サイクルの工程を経た劣化シート4を得た。

【0076】比較例 2

実施例1において図4のクリーニング装置から、シリカ微粒子を乾式塗布する塗布ボックス50のみを取り除き、クリーニング槽22中に水1Lに対して10gのシリカ微粒子「サイリシア450」を添加して、脱墨（微粒子湿式塗布）→乾燥→画像形成の工程を1サイクルとし、20サイクルの工程を経た劣化シート5を得た。

【0077】比較例 3

シート3を使用する以外は、比較例1と全く同様にして、劣化シート6を得た。

【0078】なお、以上の実施例および比較例において、図4のクリーニング装置の運転条件は以下のとおりである。

- ・毛の長さ10mm、太さ30 μ mのナイロン製ブラシ毛を有する芯金径12mmのブラシローラを使用
- ・槽内の水温30℃
- ・ブラシの回転速度30cm/秒
- ・熱ローラの温度110℃
- ・通紙速度1cm/秒

【0079】実施例および比較例で作製した劣化シートを以下の評価方法にしてがって評価した。

〔評価方法〕

通紙性の評価

市販のレーザービームプリンタ(「LP-1700」; エプソン社製)を用い、給紙スタッカーに劣化前の各シート(シート1、2、3)それぞれ100枚をセットして、35℃、80%RHの条件下で画像形成した。100枚全てのシートを使用するまで継続し、終了時までの発生した重送(複数枚のシートを同時に給紙する現象)の回数を各シート毎にカウントした。重送が一度も発生しなかったものを◎、重送の回数が5回未満であったものを○、5回以上重送したものを×とし、○以上を合格とした。次に、各実施例で作製した各劣化シートを用いて同様の通紙試験をおこなった。結果の評価基準も上と同様とした。

〔0080〕転写性の評価

市販の複写機(「EP-1082」; ミノルタ社製)を用いて各劣化シートに印字を行なった。元の複写像は反射濃度(以下、IDと略称する)1.5である黒画像(所謂黒べた画像)のA4全面のパターンで、これをシートに複写した際のIDの値で転写性を評価した。各A4の*20

*大きさの劣化シートを、図5に示すように縦5ブロック、横4ブロックに分割して、その中央部のIDの値を測定した。この20ブロックの中でIDの値の最大値と最小値を選び、その差が0.2未満のものを◎、0.2以上0.5未満のものを○、0.5以上のものを×とし、○以上を合格とした。なおIDの測定は、「デンストメーターPDM5」(SAKURA社製)を用いて測定した。

【0081】これらの評価結果を表1に示した。これによると、初期に被記録材の表面にも表層中にも微粒子の存在しない試料は、初期から通紙性は良好ではない。表層中に微粒子を内添すれば初期的には通紙性が良好となるが、再使用によって通紙性は不良となる。リサイクルの1サイクル毎に微粒子を外添すれば、初期およびリサイクル後ともに通紙性が良好となるが、クリーニング槽に微粒子を添加させて塗布する、所謂湿式微粒子塗布では微粒子の凝集が生じ、転写ムラによる画像濃度のばらつきが観測された。

〔0082〕

〔表1〕

	初期シート	劣化時 シリカ 添加法	性能評価結果			
			初期シート	劣化シート(劣化20サイクル後)		
			通紙性	名称	通紙性	転写性
実施例1	シート1	乾式塗布	◎	劣化1	◎	◎
実施例2	シート2	乾式塗布	◎	劣化2	◎	◎
実施例3	シート1	乾式塗布	◎	劣化3	◎	○
比較例1	シート1	—	○	劣化4	×	◎
比較例2	シート1	湿式塗布	◎	劣化5	○	×
比較例3	シート3	—	×	劣化6	×	◎

〔0083〕

〔発明の効果〕水性溶媒により膨潤させることによりリサイクル可能な被記録材の表面上に、リサイクルの1サイクル毎に微粒子を外添することにより、リサイクル後も被記録材の通紙性が良好に保持される。更に、微粒子の湿式外添に較べて複写ムラの発生も少ない。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕被記録材の一実施形態を示す模式的断面図。

〔図2〕印字材料の除去方法を説明するための工程系統図。

〔図3〕印字材料に微粒子を乾式塗布する装置の一例を示す図。

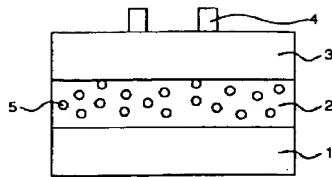
〔図4〕クリーニング装置の一例を示す図。

〔図5〕転写性評価のための試験片を示す図

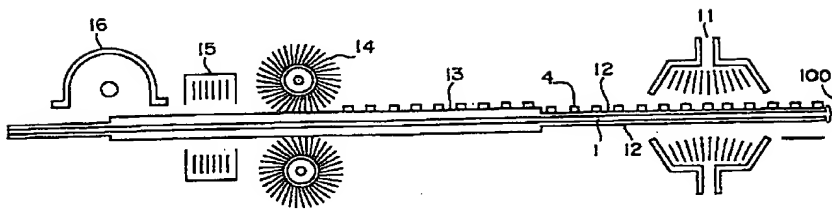
〔符号の説明〕

1: 基材層、2: 中間層、3: 表層、
4: 印字材料、11: シャワー装置、12: 中間層+表層、13: 膨潤した表層、14: ブラシ、15: クリーニングシャワー、16: 乾燥器、40: 乾燥微粒子塗布装置、41: 微粒子、42: 回転羽、43: 搬送用シート、44: 隔壁、45: パッファ槽、46: 規制部材、47: 塗布ローラー、50: 塗布ボックス、100: 被記録材。

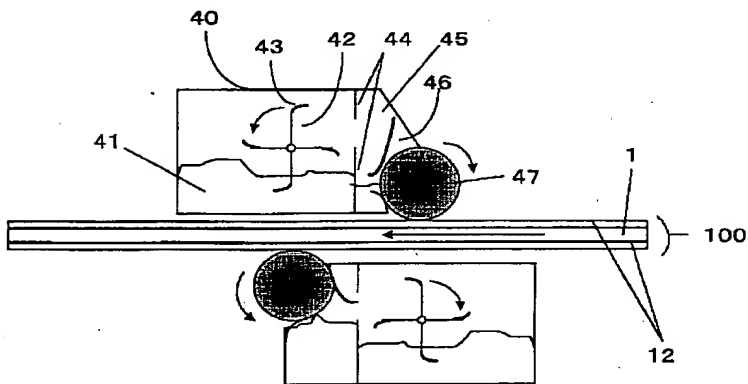
【図1】



【図2】



【図3】

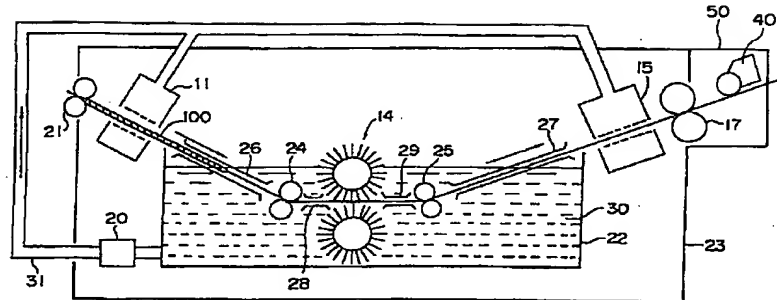


【図5】

○	○	○	○
○	○	○	○
○	○	○	○
○	○	○	○
○	○	○	○

○は測定位置

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 利光
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号
大阪国際ビル ミノルタ株式会社内

Fターム(参考) 2C061 AP04 AS02 CK01 GG03 GG06
GG07 GG15 GG22
2H034 FA00

